

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 8月 2日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-234333

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-234333 ]

出 願 人  
Applicant(s):

日本新金属株式会社  
三菱マテリアル株式会社

2002年 4月 5日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出 証 番 号 出 証 特 2002-3023296

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5684

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/34

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府豊中市千成町1丁目6番64号 日本新金属株式会社内

    【氏名】 柳沼 裕士

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府豊中市千成町1丁目6番64号 日本新金属株式会社内

    【氏名】 森田 進

【特許出願人】

    【識別番号】 391002683

    【氏名又は名称】 日本新金属株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100076679

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 富田 和夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094824

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2000-243886

    【出願日】 平成12年 8月11日

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2001-228805

    【出願日】 平成13年 7月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703657

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粉砕工程を必要とすることなく高純度微粒炭化タングステン粉末を製造する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 99.9質量%以上の純度を有するメタタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸アンモニウムの20～70質量%水溶液に、同じく99.9質量%以上の純度を有する炭素(C)粉末を、前記メタタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸アンモニウム中のW成分に対する原子比で、C/W:3～4を満足する割合に配合し、混合して、スラリーとし、

(b) 上記スラリーを350℃以下の温度で低温乾燥して、上記炭素粉末が上記メタタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸アンモニウムを担持してなる原料粉末を調製し、

(c) 上記原料粉末に、窒素雰囲気中、900～1600℃の温度に加熱の還元処理を施して、組成式でWCを主体とし、残りが実質的に組成式で $W_2C$ と金属Wからなり、酸化物を含有しない還元反応生成物を形成し、

(d) ついで、上記還元反応生成物に同じく99.9質量%以上の純度を有する炭素(C)粉末を、前記還元反応生成物中のW成分を実質的に原子比で1:1の炭化タングステン粉末に炭化する割合で配合し、混合し、

(e) 引き続いて、上記の炭素粉末混合の還元反応生成物に、水素雰囲気中、900～1600℃の温度に加熱の炭化処理を施して、WとCの割合が原子比で実質的に1:1からなり、かつ99.9質量%以上の純度およびフィッシャー・サブ・シーブ・サイザー法で測定して0.5μm以下の平均粒径を有する炭化タングステン粉末を製造する、

以上(a)～(e)で構成したことを特徴とする粉砕工程を必要とすることなく高純度微粒炭化タングステン粉末を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、炭化タングステンのW源として高純度のメタタングステン酸アン

モニウム（以下、AMTで示す）またはタングステン酸アンモニウム（以下、ATで示す）を用い、かつ粉砕工程を必要としないので高純度が確保され、しかも前記AMTおよびATを水溶液とし、これを炭素粉末に担持した状態で加熱還元処理に供し、この加熱還元処理とこれに引き続いての加熱炭化処理の2段階処理により粒成長が著しく抑制されることから、微粒が確保されるようになる高純度微粒炭化タングステン粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、一般に各種切削工具や耐摩耗工具などが高強度を有する炭化タングステン基超硬合金（以下、超硬合金という）で製造され、かつこれの製造に原料粉末として、高強度を確保する目的でフィッシャー・サブ・シーブ・サイザー法で測定して $0.5\mu\text{m}$ 以下の平均粒径（以下、平均粒径の表示はフィッシャー・サブ・シーブ・サイザー法で測定した結果を示すものである）を有する微粒炭化タングステン粉末が用いられることはよく知られるところである。

また、上記微粒炭化タングステン粉末の製造方法としては、例えば特開平4-12013号公報に記載される方法はじめ、多くの方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

一方、近年の切削工具や耐摩耗工具に対する軽量化、小型化、および薄肉化の要求は強く、さらにその形状は一段と多様化し、かつ複雑化する傾向にあり、このためこれらを構成する超硬合金にはさらに一段の高強度が求められるのが現状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上述の観点から、さらに一段の高強度を有する超硬合金を開発すべく、特にこれの原料粉末として用いられている微粒炭化タングステン粉末に着目し、研究を行なった結果、

(a) 従来微粒炭化タングステン粉末の製造法では一般に原料粉末としてW酸化物粉末を用い、いずれの方法でも粉砕工程を必要とするが、この場合例えばボ

ールミルを用いての粉碎であれば、ステンレス鋼容器や超硬合金ボールからのFeやCo、さらにCrやNiなどの混入が避けられず、この結果99.9%以上の高純度の炭化タングステン粉末を製造することは困難であること。

【0005】

(b) 上記の通り従来微粒炭化タングステン粉末の製造法で原料粉末として一般に用いられているW酸化物粉末に代って、いずれも99.9質量%以上、望ましくは99.99質量%以上の高純度を有するAMTまたはATを用い、これを20~70質量%の水溶液として同じく99.9質量%以上、望ましくは99.99質量%以上の高純度を有する炭素粉末に乾燥担持させ、この状態で窒素雰囲気中、900~1600℃の温度で加熱処理を施して、前記AMTおよびATを熱分解すると共に、この酸化物を炭素粉末にて還元して、組成式でWC(WとC成分が原子比で1:1の炭化タングステン)を主体とし、残りが実質的に組成式で $W_2C$ と金属Wからなる反応生成物を形成すると(この場合前記炭素粉末の配合割合を前記AMTまたはAT中のW成分に対する原子比で、C/W:3~4を満足する割合とすることにより前記反応生成物の形成が可能となる)、この還元反応生成物は99.9質量%以上の純度および0.5 $\mu m$ 以下の平均粒径を有すること。

【0006】

(c) 上記の還元反応生成物に、これのW成分を実質的に原子比で1:1のWCに炭化する割合で同じく99.9質量%以上、望ましくは99.99質量%以上の高純度を有する炭素粉末を配合し、混合した状態で、雰囲気を水素雰囲気として、同じく900~1600℃の温度で加熱処理を施すと、粒成長することなく組成式でWCの炭化タングステン粉末が形成されるようになり、したがってこの結果得られた炭化タングステン粉末は99.9質量%以上の純度および0.5 $\mu m$ 以下の平均粒径を有すること。

【0007】

(d) 上記(c)で得られた高純度微粒炭化タングステン粉末を原料粉末として用いて製造した超硬合金は、粒径は平均粒径で0.5 $\mu m$ 以下と微細であるが、純度は低く、98質量%以下である従来微粒炭化タングステン粉末を用いて製

造した超硬合金に比して一段と高い強度をもつようになること。

以上 (a) ~ (d) に示される研究結果を得たのである。

【0008】

この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、

(a) 99.9質量%以上、望ましくは99.99質量%以上の純度を有するAMTまたはATの20~70質量%水溶液に、同じく99.9質量%以上、望ましくは99.99質量%以上の純度を有する炭素(C)粉末を、前記AMTまたはAT中のW成分に対する原子比で、C/W:3~4を満足する割合に配合し、混合して、スラリーとし、

(b) 上記スラリーを350℃以下の温度で低温乾燥して、上記炭素粉末が上記AMTまたはATを担持してなる原料粉末を調製し、

(c) 上記原料粉末に、窒素雰囲気中、900~1600℃の温度に加熱の還元処理を施して、組成式でWCを主体とし、残りが実質的に組成式で $W_2C$ と金属Wからなり、酸化物を含有しない還元反応生成物を形成し、

(d) ついで、上記還元反応生成物に同じく99.9質量%以上、望ましくは99.99質量%以上の純度を有する炭素(C)粉末を、前記還元反応生成物中のW成分を実質的に原子比で1:1のWCに炭化する割合で配合し、混合し、

(e) 引き続いて、上記の炭素粉末混合の還元反応生成物に、水素雰囲気中、900~1600℃の温度に加熱の炭化処理を施して、WとCの割合が原子比で実質的に1:1からなり、かつ99.9質量%以上の純度および0.5μm以下の平均粒径を有する炭化タングステン粉末を製造する、

以上(a)~(e)で構成してなる、粉碎工程を必要とすることなく高純度微粒WC粉末を製造する方法に特徴を有するものである。

【0009】

つぎに、この発明の方法において、製造条件を上記の通りに定めた理由を説明する。

(a) 原料の純度

99.9質量%以上の高純度の炭化タングステン粉末を製造するには、これに用いられるAMTやAT、さらに炭素粉末の純度も99.9質量%以上、望まし

くは99.99質量%以上にする必要がある。このように高純度の原料を用いれば、この発明の方法では粉碎工程を全く必要としていないので、前記粉碎工程からの不純物の混入は避けられることから、上記の高純度の炭化タングステン粉末の製造が可能となる。

## 【0010】

## (b) 水溶液中のAMTまたはATの含有割合

その含有割合が20質量%未満でも、また70質量%を越えても、いずれの場合も炭素粉末に均等にして、歩留まり良くAMTまたはATを担持することが困難になることから、その含有割合を20～70質量%と定めた。

## 【0011】

## (c) AMTまたはATを担持する炭素粉末の割合

炭素(C)粉末のAMTまたはAT中のW成分に対する割合(C/W)が、原子比で、3未満では還元反応生成物中に酸化物が残存するようになり、このように還元反応生成物中に酸化物が存在すると、次工程の加熱炭化処理で雰囲気の水素と反応して $H_2O$ を形成し、これが炭化タングステン粉末の粒成長を促進するように作用することから、 $0.5\mu m$ 以下の平均粒径を有する微粒炭化タングステン粉末を製造することができなくなり、一方その割合(C/W)が4を越えると、還元反応生成物中に占めるWCの割合が多くなり、 $W_2C$ や金属Wの割合が低下するようになり、これが原因で、加熱炭化処理後に遊離炭素が多量に存在するようになることから、その割合(C/W)を3～4と定めた。

## 【0012】

## (d) 乾燥温度

乾燥温度が350℃を越えると、AMTまたはATに分解反応が起り、分解したAMTまたはATは加熱還元処理で粒成長し、微細な還元反応生成物の形成が困難になることから、乾燥温度を350℃以下と定めた。

## 【0013】

## (e) 加熱還元処理および加熱炭化処理の温度

その温度がそれぞれ900℃未満では還元反応および炭化反応を満足に行なうことができず、一方その温度がそれぞれ1600℃を越えると、いずれの反応生



成物も急激に粒成長し、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を保持することができなくなることから、その温度をそれぞれ $900\sim 1600^{\circ}\text{C}$ と定めた。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の態様】

まず、以下いずれも質量%で、それぞれ表1, 2に示される純度をもったAMTおよびATを用い、これに純水を加えて $20\sim 70\%$ の範囲内の所定の濃度をもった水溶液を調製し、これら各種濃度のAMT水溶液およびAT水溶液に、炭素粉末として同じく表1, 2に示される純度および $0.15\sim 0.25\mu\text{m}$ の範囲内の所定の平均粒径を有するカーボンブラックまたは同じく表1, 2に示される純度および $0.4\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲内の所定の平均粒径を有する活性炭をそれぞれ表1, 2に示される割合（括弧内の数字はWに対する原子比を示す）で加え、攪拌機にて1時間混合してスラリーとし、これらスラリーのうち $20\sim 45\%$ 水溶液の場合はスプレードライヤー（加熱設定温度： $300^{\circ}\text{C}$ ）にて噴霧加熱を行ない、またこれ以外の $50\sim 70\%$ 水溶液の場合は温風加熱機（加熱設定温度： $150^{\circ}\text{C}$ ）にて低温加熱して、前記AMTまたはATが前記炭素粉末によって担持された原料粉末を調製した。

#### 【0015】

ついで、上記原料粉末を、固定床炉（この場合横型回転炉を用いても同じ条件でよい）にて、窒素雰囲気中、 $900\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の範囲内の所定の温度に1時間保持の条件で加熱還元処理した。

上記加熱還元処理で形成された還元反応生成物を定量分析したところ、表1に示される分析結果を示し、この分析結果とX線回折による測定結果から前記還元反応生成物は、組成式でWCを主体とし、残りが実質的に組成式で $\text{W}_2\text{C}$ と金属Wからなり、酸化物を含有しないことが確認された。

#### 【0016】

引き続いて、上記還元反応生成物に、炭素粉末として、それぞれ上記の原料粉末の調製に用いたと同じ純度および平均粒径を有するカーボンブラックおよび活性炭をそれぞれ表1, 2に示される割合（上記還元反応生成物中のW成分を実質的に組成式でWCに炭化する割合であり、かつ上記還元反応生成物との含量に占

める割合を示す) 配合し、攪拌機にて混合した後、同じく固定床炉(横型回転炉を用いてもよい)にて、水素雰囲気中、 $900\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の範囲内の所定の温度に1時間保持の条件で加熱炭化処理することにより本発明法1~15を実施した。

上記本発明法1~15により得られた炭化反応生成物は、表1, 2に示される通りいずれも99.9質量%以上の純度および $0.5\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する高純度微粒炭化タングステン粉末からなり、僅かの遊離炭素を含有する場合も見られた。

#### 【0017】

つぎに、上記本発明法1~15で製造された高純度微粒炭化タングステン粉末の超硬合金の強度に及ぼす影響を調査する目的で、原料粉末として、上記本発明法1~15のうちの本発明法2, 5, 8, 11, および14で得られた高純度微粒炭化タングステン粉末、表3に示される平均粒径および純度を有する市販の微粒炭化タングステン粉末、平均粒径: $1.51\mu\text{m}$ の炭化クロム( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ で示す)粉末、同 $1.43\mu\text{m}$ の炭化バナジウム( $\text{VC}$ で示す)粉末、および同 $1.35\mu\text{m}$ の $\text{Co}$ 粉末を用い、これら原料粉末を表3に示される配合組成に配合し、ボールミルで72時間湿式混合し、乾燥した後、 $98\text{MPa}$ の圧力で $10.8\text{mm}\times 6\text{mm}\times 30\text{mm}$ の寸法をもった圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を $13.3\text{Pa}$ の真空中、 $1360^{\circ}\text{C}$ に1時間保持の条件で真空焼結することにより本発明超硬合金1~5および従来超硬合金1~5をそれぞれ製造し、これら超硬合金の抗折力を測定することにより強度を評価した。

#### 【0018】

【表1】

種 別	スラリー配合割合(質量%)						還元反応生成物 分析結果(質量%)			還元反応生 成物への配 割割合 (質量%)	炭化反応生成物			
	炭素粉末		AMT		AT		酸素	C	W		炭化タングステン粉末			
種別※	純度 (質量%)	水溶液 濃度	純度 (質量%)	水溶液 濃度	純度 (質量%)	還元炭素 含有量 (質量%)								
本 発 明 法	1	Cb: (3.9)	99.913	35%:残	99.915	—	—	6.02	残	Cb:0.09	99.913	0.33	0.04	
	2	Cb: (3.5)	99.955	35%:残	99.952	—	—	5.89	残	Cb:0.23	99.954	0.34	0.01	
	3	Cb: (3.3)	99.972	35%:残	99.977	—	—	5.70	残	Cb:0.42	99.977	0.45	0.02	
	4	Ck: (3.7)	99.915	—	—	45%:残	99.911	—	5.99	残	Ck:0.14	99.914	0.32	0.03
	5	Ck: (3.5)	99.954	—	—	45%:残	99.956	—	5.91	残	Ck:0.21	99.955	0.38	0.00
	6	Ck: (3.2)	99.975	—	—	45%:残	99.975	—	5.75	残	Ck:0.37	99.972	0.44	0.04

(※表中、Cbはカーボンブラック、Ckは活性炭を示す。また括弧内の数字はWに対するCの原子比を示す)

【0019】

【表2】

種 別	スラリー配合割合(質量%)							還元反応生成物 分析結果(質量%)			還元反応生 成物への炭 素粉末の配 合割合 (質量%)	炭化反応生成物		
	炭素粉末		AMT		AT			酸素	C	W		炭化タングステン粉末		遊離炭素 含有量 (質量%)
	種別※	純度 (質量%)	水溶液 濃度	純度 (質量%)	水溶液 濃度	純度 (質量%)	平均粒径 (μm)							
本 発 明	7	Cb: (4.0)	99.993	20%:残	—	—	—	—	6.05	残	Cb:0.05	99.996	0.30	0.08
	8	Cb: (3.3)	99.993	35%:残	—	—	—	—	5.94	残	Cb:0.17	99.994	0.34	0.04
	9	Cb: (3.6)	99.993	50%:残	—	—	—	—	5.84	残	Cb:0.28	99.995	0.38	0.05
	10	Cb: (3.2)	99.993	60%:残	—	—	—	—	5.70	残	Cb:0.43	99.995	0.40	0.00
	11	Cb: (3.0)	99.993	70%:残	—	—	—	—	5.65	残	Cb:0.48	99.994	0.46	0.00
法	12	Ck: (3.2)	99.997	—	30%:残	99.996	—	—	6.00	残	Ck:0.11	99.995	0.31	0.05
	13	Ck: (3.2)	99.997	—	45%:残	99.996	—	—	5.89	残	Ck:0.26	99.997	0.36	0.03
	14	Ck: (3.5)	99.997	—	55%:残	99.996	—	—	5.80	残	Ck:0.32	99.995	0.45	0.01
	15	Ck: (3.3)	99.997	—	65%:残	99.996	—	—	5.76	残	Ck:0.36	99.993	0.48	0.00

(※表中、Cbはカーボンブラック、Ckは活性炭を示す。また括弧内の数字はWに対するCの原子比を示す)

【0020】

【表3】

種 別	配 合 組 成 (質 量 %)						抗折力 (GPa)	
	Co	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	VC	炭化タンガステン				
				純度 (質量%)	平均粒径 (μm)	含有量		
本 発 明 超 硬 合 金	1	12	—	0.5	本発明法2のもの	残	4.55	
	2	12	0.3	0.5	本発明法5のもの	残	4.42	
	3	12	—	0.5	本発明法8のもの	残	4.46	
	4	12	—	0.5	本発明法11のもの	残	4.51	
	5	12	0.3	0.5	本発明法14のもの	残	4.39	
従 来 超 硬 合 金	1	12	—	0.5	97.788	0.35	残	3.21
	2	12	0.3	0.5	97.754	0.39	残	3.09
	3	12	—	0.5	97.589	0.35	残	3.47
	4	12	—	0.5	97.712	0.40	残	3.23
	5	12	0.3	0.5	97.660	0.47	残	3.16

【0021】

## 【発明の効果】

表1～3に示される結果から、本発明法1～15によれば、いずれも99.9質量%以上の高純度を有し、かつ0.5 $\mu$ m以下の平均粒径を有する高純度微粒炭化タングステン粉末を製造することができ、しかもこの結果の高純度微粒炭化タングステン粉末を用いて製造した本発明超硬合金1～5は、粒径は平均粒径で

0.5  $\mu\text{m}$ 以下と微細であるが、純度が98%以下である市販の微粒炭化タングステン粉末を用いて製造した従来超硬合金1~5に比して一段と高い強度をもつことが明らかである。

上述のように、この発明の方法は、高強度超硬合金の製造を可能とする高純度微粒炭化タングステン粉末を製造することができ、したがって、前記超硬合金が広く適用されている各種切削工具や耐摩耗工具などの強度向上に寄与するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粉碎工程を必要とすることなく高純度微粒炭化タングステン粉末を製造する方法を提供する。

【解決手段】 高純度微粒炭化タングステン粉末を製造する方法が、(a) 99.9質量%以上の純度を有するメタタングステン酸アンモニウム（以下、AMTで示す）またはタングステン酸アンモニウム（以下、ATで示す）の20～70質量%水溶液に、同じく99.9質量%以上の純度を有する炭素（C）粉末を、前記AMTまたはAT中のW成分に対する原子比で、 $C/W: 3 \sim 4$ を満足する割合に配合し、混合して、スラリーとし、(b) 上記スラリーを350℃以下の温度で低温乾燥して、上記炭素粉末が上記AMTまたはATを担持してなる原料粉末を調製し、(c) 前記原料粉末に、窒素雰囲気中、900～1600℃の温度に加熱の還元処理を施して、組成式でWCを主体とし、残りが実質的に組成式で $W_2C$ と金属Wからなり、酸化物を含有しない還元反応生成物を形成し、(d) ついで、上記還元反応生成物に同じく99.9質量%以上の純度を有する炭素（C）粉末を、前記還元反応生成物中のW成分を実質的に原子比で1:1のWCに炭化する割合で配合し、混合し、(e) 引き続いて、上記の炭素粉末混合の還元反応生成物に、水素雰囲気中、900～1600℃の温度に加熱の炭化処理を施して、WとCの割合が原子比で実質的に1:1からなり、かつ99.9質量%以上の純度およびフィッシャー・サブ・シーブ・サイザー法で測定して $0.5 \mu m$ 以下の平均粒径を有する炭化タングステン粉末を製造する、以上(a)～(e)からなる。

【選択図】 なし

特 2001-234333

## 認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願2001-234333
受付番号	50101136427
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 8月 7日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 8月 2日

次頁無



【書類名】 出願人名義変更届  
【整理番号】 P5684  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2001-234333  
【承継人】  
    【識別番号】 000006264  
    【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100076679  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 富田 和夫  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 009173  
    【納付金額】 4,200円  
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-234333
受付番号	50101637833
書類名	出願人名義変更届
担当官	藤居 建次 1409
作成日	平成14年 1月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年11月 6日

【承継人】

【識別番号】 000006264

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100076679

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町一丁目23番地 宗保第

二ビル5階 富田特許事務所

【氏名又は名称】 富田 和夫

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[391002683]

1. 変更年月日 1990年12月18日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府豊中市千成町1丁目6番64号

氏 名 日本新金属株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

氏 名 三菱マテリアル株式会社